



Japanese Patent Kokai No. 54-15994

RECEIVED

SEP 25 2001

Title : Preparation method of polymer having long branched chain TC 1700

This invention relates to a preparation method of polymer having long branched chain. The long branched chain has improved flowability in the low temperature.

Almost organic metal compound is conjugated diene or polymer initiator is prepared polymer with monomer containing copolymerized vinylidene unit.

In condition of the polymerization, the polymer having broad viscosity was synthesized. However, the polymer having high mooney viscosity has a low processability. To solve this processability, it was prepared the polymer having uncured low flowability when it having low mooney viscosity

The present invention provides a preparation method of polymer having long branched chain. The present invention also provides a preparation method of a radiation polymer. Further, the present invention provides a preparation method by conjugated diene polymer using organic metal initiator with or without flowability in the low temperature.

The polymer was processed easily and has a low flowability in the low temperature at the uncured.

A monomer used this invention is hydrocarbon such as a vinyl-substituted aromatic compound containing conjugated diene. The conjugated diene has carbon atom containing 4 to 12 per 1 molecule, preferably, 4 to 8.

Japanese Patent Laid-open

No. 54-15994

特許 ; 特許全 55-012146

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭54-15994

⑪Int. Cl.²

識別記号

⑫日本分類
28(3) F 113

庁内整理番号

7442-4J
6779-4J
7102-4J

⑬公開 昭和54年(1979)2月6日

C 08 F 12/00

C 08 F 8/42

C 08 F 36/00

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑭枝分れ重合体の製造方法

⑮特 願 昭51-123372

⑯出 願 昭51(1976)10月14日

優先権主張 ⑰1962年8月9日 ⑱アメリカ国

✓(US)⑲215773

⑳発明者 ロバート・ポール・ゼリンスキ
アメリカ合衆国オクラホマ州バ
ートルスビル・サウス・エルム
1653番

㉑発明者 ヘンリー・リーン・シー

アメリカ合衆国オクラホマ州バ
ートルスビル・メドウ・レーン
1406番

㉒出願人 ファイツプス・ベトロリウム
・コンパニー

アメリカ合衆国オクラホマ州バ
ートルスビル(番地なし)

㉓代理人 弁理士 浅村成久 外1名

明 細 書

本発明の名称

枝分れ重合体の製造方法

2発明の詳細な説明

本発明は、枝分れ重合体製造する
方法に関するものである。枝分れ重合体は、所
定の性能を有して改良された低粘度を有する。

多くの種の有機金属化合物は、特に共役ジエン
のみで、あるいは、共重合性ビニル単量体
と共重合体を製造するための既知の重合剤
である。通常、重合条件は、調整され、広い範
圍の粘度の重合体を製造できる。しかし、比較的
高いムーネイ値を有する重合体は、加工するの
がしばしば困難である。その加工物を改良するた
めにより低いムーネイ値の重合体が製造される場合、
このような重合体は、未硬化状態で射出成形す
る傾向を有する。これは、ポリブタジエン、ポリ
イソブレン等のことを共役ジエン重合体に対して
は特に真実である。これらの重合体は、通常、そ
のムーネイ値が3以下(3/2でMレ-ダ)
である場合に低粘度の問題を有する。

共役ジエン類およびその類のビニル単量体含有
重合体の重合体が、製造され、したがってそれらは、
いすれにしても低粘度を受け得る傾向をほとんど
示さないが、以前の方法によつて製造された類似
のムーネイ値の重合体よりも良い加工性を有する
ことを我々は見出した。これらの利点は、加硬化
物の物理的性質を犠牲にしないで実現される。従
して、本発明においては枝分れ重合体はオルガノ
セノリウム開始剤の存在下で共役ジエンあるいは
ビニル単量体置換芳香族化合物を重合させること
によつて製造され、重合体は、
（次記）
リチウム塩を含む重合体を製造する。このリチ
ウム系重合体は、（次記）または（次記）
重合体と反応し、重合体中のその重合体を
重合体中に導入することによって、重合体は、
（次記）
重合体と反応させる。
その結果は、リチウム系重合体と反応する多
量体重合体によつて形成される板から散乱される
比較的低粘度を有する重合体を生ずる。発明のため、
われわれはこれらの重合体を「放射」重合体
と呼ぶ。

priority
document

本発明は、枝分れを有する重合体を製造する方法を提供する。本発明は、また、放射重合体を製造する方法を提供する。本発明はまた、重合体が低融液れをする傾向が非常に少ないあるいはその傾向がせいよ方法で有機金属開始剤を用いて共役ジエン重合体を製造する方法を提供する。前記重合体は、容易に加工できるか、未硬化状態では低融液れをする傾向が非常に少ない。本発明の重合体を製造するために用いられる重合体には共役ジエンあるいはビニル置換芳香族化合物のとき炭化水素がある。共役ジエンは通常、1分子当たり4乃至12炭素原子を含む。好ましくは4乃至8炭素原子を含む。このように化合物の例には、1、3-ブタジエン、イソプレン、2、3-ジメチル-1、3-ブタジエン、ビベリレン、3-ブチル-1、3-オクタジエン、フェニル-1、3-ブタジエンなどがある。ビニル置換芳香族化合物にはスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンおよび、融合された置換基中の炭素原子の数が一般に12より大きくはないこれらの物質の、アルキル、シクロアルキル、アリー

ル、アルカリル、およびアラキル誘導体がある。このような置換基の例には、3-メチルステレン、4-メチルプロピルステレン、4-シクロヘキシルステレン、4-ドデシルステレン、2-エチル-4-ペンシルステレン、4-トリブチルステレン、4-(4-フェニル-1-ブチル)ステレンなどがある。共役ジエンおよびビニル置換芳香族化合物は、それだけであるいは混合物として重合させ、亦ち重合体あるいはブロック共重合体を形成することが出来る。本発明の方法のために好ましい重合体には、ブタジエン、イソプレンおよびステレンがある。好ましい重合体は、共役ジエンが大部分に存在するものである。

前記重合体は、単量体あるいは単量体とオレフィンモノリチウム化合物とを接触させることによつて製造される。これらの化合物の好ましい類は、式(1)に但し、式中Rは、より高分子量の開始剤が用いられうるが、1乃至12炭素原子を含む脂肪族、環状脂肪族、および芳香族基から成る所から成る炭化水素基であることによつて置換され得る。これらの開始剤の具体例には、ノナリチウム、

ローブチルリチウム、ドデシルリチウム、フェニルリチウム、アブチルリチウム、トリブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、エチルシチウムなどがある。

用いられる開始剤の量は、最終生成物の所望の分子量によつて変化する。私たちが、形成された重合体が比較的低いムーネイ値、たとえ30以下であるように重合を行わせるのが好ましい。これらの比較的低いムーネイ値のゴムから液体まで、低融の重合体は、所望ならば、開始剤水準の適当な調整によつて得られる。1000乃至約20,000までの範囲の分子量を有する液体重合体は、通常100部の単量体当たり1乃至100ミリセル(mil)の範囲の開始剤水準を用いて容易に製造され得る。この範囲以下の開始剤水準、たとえば、0.25milあるいはそれ以下が用いられ、高分子量の半固体乃至固体の重合体を製造することが出来る。私たちの発明の開始剤水準は、通常100部の単量体当たり1乃至40ミリセルの範囲にある。

重合は、通常-100乃至+150℃の範囲で、

好ましくは-75乃至+75℃の範囲の温度で行われる。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、イソオクタン等のごとき炭化水素が用いられ得る。これらの溶媒は、通常1分子に4乃至10炭素原子を含むパラフィン、シクロパラフィンあるいは芳香族である。得られる重合体は、水あるいはアルコールのごとき中に存在する任意の不純物が、形成されるリチウム末端重合体の量を減少させる傾向があるけれども、リチウム原子が一方の端にある分子の非常に高い百分率を含む。

重合終了後、シリコンテトラハイドライドまたはトリハロシランが、重合体中に加えられる。この薬剤は、水、酸あるいはアルコールのごとき任意の物質が、重合体中に存在するリチウム原子を不活性化し、かつ(あるいは)それを取り除くために加えられるように加えられるべきである。この反応の速度は、広い範囲にわたつて変化する事ができ、重合のために便利に用いられ得る。通常、この反応にはより高い温度、たとえば室温乃至250度およびそれ以上が

本発明の
実施例
の一例
として
示す

シリコンナトリウクロライド、シリコンナトリウム

マイト、およびシリコンナトリウアイオグライドのこ

とをシリコンナトリウハライドとトリフルオロシラン、

トリクロロシラン、トリクロロエチルシラン、

トリプロモベンジルシラン等のとときトリハロ

シランとが好ましい。

一般に、用いられる多官能性シリコン

ハライド処理試薬の量は、重合体中に存在

するリチウムにたいして 0.1 から 1.5 当量の

範囲の処理試薬である。1 当量の処理

剤は、最大の枝分れにたいして最適である。

より大量では、末端の反応性はあまり枝分

れの代りに結合を含む重合体の製造を増加

する。必須剤とリチウム含有を合併とが等し

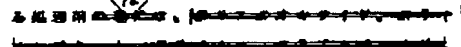
量用いられる場合には、最終生成物は、重合

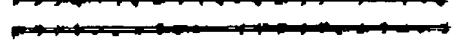
体は、処理剤の反応部位の端と結合して

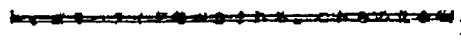
いる枝分れ重合体を有する。

好ましい。1.0 の下以上の範囲が最適な反応のた
めには好ましい。このような条件下では、反応は、
物質が配合されると直ぐに始まり、その時期は、全
く短い。たとえば、1/5 分乃至 1/10 分の範囲にある。
より長い反応期間がより低い濃度では必要である。

リチウム末端重合体と反応する多官能性シリコンハライドは、
重合体中のリチウム-炭素結合と反応し、その期
間の結合の所でその重合体に試薬を結合させるこ
とが出来る。少なくとも 3 個の反応性部位を有す
なければならぬ。このために水、アルコール、

酸などのと多官能性無原子を含む化合物は、こ
のような化合物が水素とリチウム原子を置換し、
所望の結合を生じないために、避けられなければ
ならぬ。しかしながら、比較的少量の無性水素
を含む化合物は、結合を生じ得る反応性部位が十
分存在し、無性水素によつて製造される不溶物
の量を減らすには、用いられ得る。用いられ得
る範囲は、






(官能性シリコンハライド)

多官能性試薬の量が、リチウム含有重合体中のす
べてと反応するには不十分である場合には、最終
生成物は、比較的低い分子量の直鎖型重合体とよ
り高い分子量の枝分れ重合体との混合物である。リ
チウム末端重合体と多官能性シリコンハライドの
重合体の固有粘度とムーネイ値とを増加し、その
低粘度にたいする傾向を減少する場合には、その
方法は、損傷を含まず、生成物は容易に加工で
きる。

本発明の(35)として、それが直接回収される場
合には、3.0 以上のムーネイ値。たとえば、3.0
あるいはそれ以上のムーネイ値を有するようにリ
チウム末端重合体が製造される。次に、この新
成物は、抑えられていない重合体と多官能性シリ
コンハライドとを反応することによつて得られる枝分れ重合
体と配合される。このような配合物は、重合体中の
残りの 1/5 部分だけが反応するより不十分な量
の多官能性シリコンハライドと比較的高いムーネイ値を有す
るまで重合されたリチウム末端重合体を処理する
ことによつて得られる。

官能性シリコンハライドは、多官能性化合物と反応した後、それ

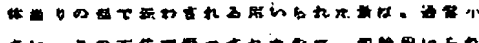
らは、アルコールあるいは酸あるいはアルコール
と水との混合物あるいは混合物あるいは酸の試
薬のどと多官能性水素を含む物質で処理すること
によつて回収される。

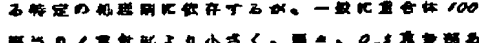
最終生成物の性質は、出発物質の分子量と多官
能性シリコンハライドの量および濃度を定めることによつて
可成り変化する。この方法で製造された長い枝を
含む生成物は、その他の型の重合体と配合され、


改良された性質を有する組成物を得ることができ
る。たとえば、本発明の枝分れ重合体は、本
質的に直鎖型のシス-ポリブタジエンと配合し、


そのシス-ポリブタジエンの固有粘度を減少する
ことができる。低粘度にたいする改良は、非常に
少量の処理剤によつて得られる。1.0 の量の重合
体中の低で扱われる用いられた量は、適量小
さい。この方法で製造された量は、勿論用いられ
る特定の処理剤に依存するが、一般に重合体 100

部当たり 1 重量部より小さく、重さ、0.5 重量部あ
るいはそれ以下の多官能性シリコンハライドは、所望の結果
を得るために十分である。酸体から非常に低いム
ーネイ値までの範囲の重合体は、任意の低粘度









実施例 1

二種の放射状ポリブタジエン重合体は、1000部のシクロヘキサン中に100重量部のブタジエンと開始剤としてブチリチウムを用いることによつて製造された。最初の試験では、開始剤水率で1.7ミリモルであり、次の試験では2.8であつた。各場合の重合温度は、25.5°Cであり時間は4時間であつた。

両方の開始剤、重合系中でメチルトリクロロシランでさらに処理された。最初の試験で開始剤の量は、1.3ミリモル（0.43ミリモルあるいは0.06ミリモル）であり、一方次の試験ではその量を2.2ミリモル（0.73ミリモルあるいは0.11モル）であつた。これらの単位は、100部の重合体を基準とする。40時間後、ムーネイ値（2/2で15-4）49.6を有する重合体が最初の試験から回収された。次の試験では14時間後25ムーネイの重合体が回収された。これらの重合体は、それらのトルエン溶液の50/50混合物で配合されムーネイ値38の重合体を生成する。

次のデーターでは、開始剤重合体では重合開始剤としてブチリチウムによつて製造されるが、

れたあるが、良い加工と弾性との性質を有するを得る。非常に少量でゴムに添加され得る。ブタジエンとスチレンとで得られることとブタジエン重合体は、この方法で製造される時、通常高い粘性の引つ張り強さを有する。この重合体の製造は、比較して減少するため、より高品質な重合体を得るために油を添加して、良い物理的性質を有するより低いコストのエラストマーを得ることが出来る。油と開始剤ブタジエンは、無視できる量の重合体と良い加工性とを有する。

本発明の利点をさらに説明するために、次の実施例が示される。ここで与えられた条件と割合とは説明のためだけである。

実施例 2

ポリブタジエンとスチレンの割合	重合体
100/0	重合体
90/10	重合体
80/20	重合体
70/30	重合体
60/40	重合体

多量に開始剤を用いて製造される重合体は、ブタジエンと比較される。また市販のオルガノリチウムによつて開始されたブタジエンも比較のために示される。

三種類の重合体は、すべて実施例 2 の割合を用いて配合された。

	放射状ポリブタジエン	直鎖状ポリブタジエン	市販ポリブタジエン
重合体ムーネイ（2/25でのML-4）	34.0	31.5	33
低粘度、ガラス転移	2.35	4.20	7.44
配合物ムーネイ（2/25でのML-4-1-1/2）	33.7	32.2	40.5
25.0°Cで押し出し			
インテ/分	75.5	43	33
8/分	118	137	89
見掛け（パーセント）	12	10	74

三種類の重合体は、すべて307アで30分間硬化され、良好で実質的に等しい物理的性質を有する事を見出した。即ちのデータは、放射重合体が低凝縮抵抗性および押し出し可能性においてその他の2種類よりも優みかたにすぐれている事を示す。

実施例 2

1. 3-ブタジエンとスチレンとの共重合体は、次の処方を用いて製造された。

	重量部
ブタジエン	75
スチレン	25
シクロヘキサン	1000
テトラヒドロフラン	1.5
2-ブチルリチウム	可変
硬化率、%	100
時間	3
温度、ア	122

テトラヒドロフランは、ためらねに共重合を起すために加えた。重合の完了後、触媒剤を加え、反応混合物を2時間以上の間122アに維持した。1系列の実験では、重合を停止させ、多機能触媒剤を用いず過剰のインプロピルアルコールを加えることによつて重合体を回収した。触媒剤と重合体とを用いる実験では、重合体は、前の実験例に比較のとくアルコールで凝固することによつて実質的に回収された。同給兩水準、処理割合および重合体の性質は、次の表に示される。

実験番号	開始剤水準 (mm)	処 理 量	薬剤量 (mm) ⁽¹⁾	固 有 粘 度 ⁽²⁾	ムーネイ (2/2アでのML-4)	低温凝れ (mg/分)
1	1.1	なし		1.23	110	2.2
2	1.2	なし		1.75	52	6.1
3	1.3	SiCl ₄	0.8	2.16	94	0
4	1.4	なし		1.58	32	9.4
5	1.4	SiCl ₄	0.9	2.22	98	0
6	1.5	なし		1.30	14	21.5
7	1.5	SiCl ₄	1.0	1.97	70	0
8	1.6	なし		1.13	9	19.8
9	1.6	SiCl ₄	1.1	1.77	56	0
10	1.8	なし		1.06	6	22.6
11	1.8	SiCl ₄	1.3	1.83	54	0.3
12	1.9	SiCl ₄	1.4	1.66	45	0.3
13	2.0	SiCl ₄	1.5	1.66	39	0.3

(1) 単量体100部当りのミリ当量

(2) すべての重合体はゲルを含んでいなかった

前記のデータは、種々の粘度の重合体が、低粘度液体と混和することをして開始剤水率と処理剤との割合によつて製造されることを示す。実験1は、処理剤を用いることとして低粘度の開始剤が非常に高い粘度の重合体にさえも存在することを示す。他方において低ムーネイグムは、より高い開始剤水率と多量能開始剤とを用いることによつて実質的により低い粘度液体を有するよう製造される(実験15-20)。実験2、4、5、8および10は、低粘度を用いずより低いムーネイグムの重合体を製造する試みは生成物の低粘度の傾向を減少することを示す。

前記のデータは、種々の試験法が加工性と物理的性質とを決定するために用いられた。ムーネイグムは、ASTM D-27-57によつて決定された。固有粘度は、トルエン100cc中の針金の筒の中に0.1%の重合体を置き、その重合体を約20分で24時間放置することによつて決定された。その量をさらに取り除き溶液を通過した。次に、その溶液を25℃でメグリヤ型に設計を渡し、その粘度計は、トルエンで検査した。

オルガノ-モノリチウム開始剤の存在下に共役ジエンあるいはビニリレン置換芳香族化合物である少なくとも1種の単量体を重合させ、得られたリチウム末端重合体と、シリコンテトラハライド化合物またはトリハロシリコン化合物の、リチウム末端重合体のリチウムを基準として、0.1〜約1.5当量とを反応させ、これにより前記シリコン化合物と、多数の重合体分子との間の反応により枝分れ重合体を生成させることを特徴とする、枝分れ重合体の製造方法。

代理人
浅村 成久
他1名

特開 昭54-15994 他
固有粘度は、相対粘度の自然対数を最初の試料の重量で割つて計算される。相対粘度は、重合体溶液の粘度とトルエンのそれとの比である。

他に何も記載しなければ、低粘度は、重合体を3.5グサイの圧力と1.232の傾度で4インチの穴を押し出すことによつて測定された。10分間定常は常に到達させた。押し出し速度が測定されその値が秒/分の単位で記載された。低粘度は決定するガラス板法で、0.5×0×0.450インチの4個のシリンドラーがゴムに圧縮成形から切り取られ、平均36-37mmの2個の3×4インチのガラス板の間に挟みこいた。円筒はそのガラス板の中心に1.5×2インチの矩形の角に置きそのようにして作られたサンドイッチを160℃の3×4インチの板によつて押した。50分間15時間放置後、その検査物は、取り除かれ、円筒と矢印の板との間の増加した接触面を測定した。記載された低粘度は、ゴム円筒とガラス板との接触の面積と最初の接触面との比である。

3 特許請求の範囲

~~本発明は、モノリチウム開始剤の存在下で、共~~

久遠特
合特許
成成士

手続補正書(方式)

昭和52年6月14日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭51/特許第123372号

2. 発明の名称

枝分れ重合体の製造方法

3. 補正をする者

事件の発明者 特許代理人

氏名
(印)

フイルプス、ペトロケム、コンパニー

4. 代理人

氏名

〒100 東京都千代田区大手町二丁目1番1号
浅村 成久(代表)
電話 (211) 3651 (代表)
(211) 3651 浅村 成久

5. 補正命令の日付

昭和52年5月31日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の第8ページ及び26ページの序言
(内容に変更なし)

8. 補正の内容

別紙のとおり



特許
第123372号

シリコンテトラクロライド、シリコンテトラプロ
 マイド、およびシリコンテトラアイオダイドのご
 とくシリコンテトラハライドとトリフルオロシラン、
 トリクロロシラン、トリクロロエチルシラン、トリ
 プロモベンジルシラン等のごときトリハロシランと
 が好ましい。

一般に、用いられる多官能性シリコンハライド処
 理試薬の量は、重合体中に存在するリチウムにたい
 して0.1乃至1.5当量の範囲の処理試薬である。1
 当量の処理剤が、最大の接分れにたいして最適であ
 る。より大量では、末端の反応性基あるいは接分れ
 の代りに結合を含む重合体の製造を増加する。処理
 剤とリチウム含有重合体とが当量を用いられる場合
 には、最終生成物は、重合体鎖が処理剤の各反応部
 位の一つの端で結合している接分れ重合体を含む。

特開 昭54-15994 (M)
 オルガノモノリチウム開始剤の存在下に共役ジ
 エンあるいはビニリヤン置換芳香族化合物である少
 くとも1種の単量体を重合させ、得られたリチウム
 末端重合体と、シリコンテトラハイド化合物または
 トリハロシラン化合物の、リチウム末端重合体のリ
 チウム基基端として、0.1〜約1.5当量とを反応さ
 せ、これによつて前記シリコン化合物と、多数の重
 合体分子との間の反応により接分れ重合体を生成さ
 せることを特徴とする、接分れ重合体の製造方法。

代理人 渡 村 成 久
 他 / 名

手 続 補 正 書

昭和57年7月7日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和57年特許第133372号

2. 発明の名称

接分れ重合体の製造方法

3. 補正をする者

出願との関係 特許出願人

姓 名

氏 名

(名 称) ファイリツプス、ペトロリウム、コンパニー

4. 代 理 人

姓 名

氏 名

〒100 東京都千代田区大塚二丁目2番1号

新大塚ビルディング331

電話 (311) 3651 (代)

(4444) 渡 村 成 久

(3114) 渡 村 成 久

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明 細 書

8. 補正の内容 別紙のとおり

訂 正 明 書

1. 発明の名称

接分れ重合体の製造方法

2. 発明の詳細な説明

本発明は、既述の接分れを有する重合体を製造す
 る方法に関するものである。接分れ重合体は、命
 じられたいして改変された反応性を有する。
 多くの炭素置換化合物は、例えば共役ジエン
 のみで、あるいは、共役性ビニリヤン含有単量
 体と共に重合体を製造するための反応力をも有
 する。通常、重合剤は、得られ、既述の
 発明の結核の適用をとりまて来る。しかし、比較
 的いまいまいな重合体は、加工するの
 がしばしばである。その加工性を改良する
 ために、低いムーネイの重合体が製造される。こ
 のような重合体は、未反応状態に置かれたまま
 である。これは、ポリブタジエン、ポリ
 イソプレン等のごとき共役ジエン単量体に対して
 は特に関心である。これらの重合体は、通常、そ
 のムーネイ値が30以下(20以下で好ましい)

である場合に低屈率の樹脂を有する、

共役ジエン類およびその塩のビニリアン含有単位の重合体が、製造され、したがってそれらは、いずれにしても低屈率を受ける傾向をほとんどがさないが、以前の方法によつて製造された類似のムーネイ種の重合体よりも良い加工性を有することを我々は見出した。これらの利点は、加硫化合物の物理的性質を犠牲にしないで実現される。概して、本発明においては炭分れ重合体はオルガノモノリチウム開始剤の存在下で共役ジエンあるいはビニリアン重合芳香族化合物を重合させることによつて製造され、重合体鎖の一方の末端に活性リチウム原子を含む重合体を製造する。次に、このリチウム末端重合体を、シリコンテトラハライドまたはトリハロシラン化合物と反応させる。その結果は、リチウム末端重合体と反応する多官能性シリコンハライド化合物によつて形成される膜から取り除かれる比較的良い膜を有する重合体を生ずる。便利のため、われわれはこれらの重合体を「取替」重合体と呼ぶ。

らの物質の、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリル、およびアラキル誘導体がある。このような置換単位の例には、 α -メチルステレン、 α - α -プロピルステレン、 α -シクロヘキシルステレン、 α -ドデシルステレン、 α -エチル- α -ペンシルステレン、 α -ポートリスチレン、 α -(α -フェニル- α -ブチル)ステレンなどがある。共役ジエンおよびビニル重合芳香族化合物は、それだけであるいは重合体として重合させ、ホモ重合体あるいはブロック共重合体を形成することが出来る。本発明の方法のために好ましい単体には、ブタジエン、イソプレンおよびスチレンがある。好ましい重合体は、共役ジエンが大量に存在するものである。

取替重合体は、単体あるいは単体とオルガノモノリチウム化合物とを溶解させることによつて製造される。これらの化合物の好ましい例は、式(1) (但し、式中 R は、より高分子量の開始剤が用いられるが、1乃至20炭素原子を含む脂肪族、環状脂肪族、および芳香族基から成る群

本発明は良い、複分れを有する重合体を製造する方法を提供する。本発明は、また、取替重合体を製造する方法を提供する。本発明はまた、重合体が低屈率をする傾向が非常に少ないあるいはその傾向がないような方法で低屈率開始剤を用いて共役ジエン重合体を製造する方法を提供する。取替重合体は、容易に加工できるが、未炭化状態では低屈率をする傾向が非常に少ない。本発明の重合体は、炭化することによって得られる半導体は共役ジエンあるいはビニル重合芳香族化合物などと炭化水素がある。共役ジエンは、1分子あたり1乃至2炭素原子を含む。好ましくは、1乃至2炭素原子を含む。このような化合物の例には、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ビペリリン、3-ブチル-1,3-ブタジエン、フェニル-1,3-ブタジエンなどがある。ビニル重合芳香族化合物はスチレン、1-ビニルナフタレン-2-ビニルナフタレンおよび、結合された重合体中の炭素原子の割合が一般に1より大きくはないそれ

から成る炭化水素系である)によつて取替され得る。これらの開始剤の具体例には、メチルリチウム、 n -ブチルリチウム、 n -オクチルリチウム、フェニルリチウム、ナフチルリチウム、ポートリルリチウム、シクロヘキシルリチウム、エイコシルリチウムなどがある。

用いられる開始剤の量は、炭化生成物の所望の分子重によつて変化する。私たちは、形成された重合体が比較的低いムーネイ値、たとえば30以下であるように重合を行わせるのが好ましい。これらの比較的低いムーネイ値のゴムから液体までの範囲の重合体は、所望ならば、開始剤水準の適当な調整によつて得られる。1000乃至約20,000までの範囲の分子重を有する液体重合体は、通常100gの単体当たり約5乃至100ミリモル (mm) の範囲の開始剤水準を用いて容易に製造され得る。この範囲以下の開始剤水準、たとえば、0.25 mm あるいはそれ以下が用いられ、高分子量の単体乃至固体の重合体を製造することができる。私たちの発明の開始剤水準は、

通常ノロの単量体当りノ乃至ノのミセルの範囲にある。

重合は、通常ノ乃至ノのミセルの範囲で、好ましくはノ乃至ノのミセルの範囲の範囲で行われる。触媒剤には、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、イソオクタン等のごとき炭化水素が用いられる。これらの触媒剤は、通常ノ分子にノ乃至ノの炭素原子を含むパラフィン、シクロパラフィンあるいは芳香族である。得られる重合体は、水あるいはアルコールのごとき中に存在する任意の不純物が、形成されるリチウム末端重合体の量を減少させる傾向があるけれども、リチウム原子が一方の端にある分子の非常に高い百分率を含む。

重合終了後、シリコンテトラハライドまたはトリハロシランが添加されていない反応重合体に加えられる。これらの薬剤は、水、酸あるいはアルコールのごとき任意の物質が、重合体中に存在するリチウム原子を不活性化し、かつ(あるいは)それを取り除くために加えられる前に加えられる

製造される不活性の効果を満うならば、用いられ得る。用いられ得る範囲は、シリコンテトラクロライド、シリコンテトラブロマイド、およびシリコンテトラアイオダイドのごときシリコンテトラハライドとトリフルオロシラン、トリクロロシラン、トリクロロエチルシラン、トリプロモペンジルシラン等のごときトリハロシランが好ましい。

一般に、用いられる多官能性シリコンハライド処理試薬の量は、重合体中に存在するリチウムにたいしてノ乃至ノ当量の範囲の範囲である。ノ当量の触媒剤が、最大の収分率にたいして最適である。より大量では、末端の反応性基あるいは収分率の代りに結合を含む重合体の製造を増加する。触媒剤とリチウム含有重合体とが等当量用いられる場合には、最終生成物は、重合体量が触媒剤のモル当量部位の一方の端で結合している収分率重合体を含む。多官能性シリコンハライド試薬の量が、リチウム含有重合体量のすべてと反応するには不十分である場合には、最終生成物は、比較的低い分子量の直鎖型重合体とより高い分子

ければならない。この反応の速度は、広い範囲でわたって変化することができ、重合のために便利に用いられ得る。通常、この反応にはより低い温度、たとえば室温乃至ノのミセルおよびそれ以上が好ましい。ノのミセル以上の温度が急速な反応のためには好ましい。このような条件下では、反応は、物質が配合されると直ぐに起り、その時間は、全く短かい。たとえばノ乃至ノ時間の範囲にある。より低い反応期間がより低い温度では必要である。

リチウム末端重合体と反応する多官能性シリコンハライド試薬は、重合体中のリチウム-炭素結合と反応し、その際この結合の所でその重合体に試薬を結合させることが出来る。少なくともミセルの反応性部位を含まなければならない。このために水、アルコール、酸などのごとき活性水素原子を含む化合物は、このような化合物が水素とリチウム原子を置換し、所望の結合を生じないため、避けられなければならない。しかしながら、比較的少量の活性水素を含む化合物は、結合を生じ得る反応性部位が十分量存在し、活性水素によつて

重合の放熱重合体との配合物である。リチウム末端重合体と多官能性シリコンハライド触媒剤との反応が、重合体の固有粘度とムーネイ値を増加し、その低粘度にたいする傾向を減少する場合には、その方法は、薬液を含まず、生成物は容易に加工できる。

本発明の実施として、それが直接回収される場合には、ノ以上のムーネイ値、たとえば、ノあるいはそれ以上のムーネイ値を有するようリチウム末端重合体が製造され得る。次に、この組成物は、抑えられていない重合体物を多官能性シリコンハライド触媒剤で処理することによつて得られる収分率重合体と配合される。このような配合物は、重合体量のほんのノ分だけが反応するように不十分な量の多官能性シリコンハライド触媒剤で比較的高いムーネイ値を有するまで重合されたりリチウム末端重合体を処理することによつてなされ得る。

重合体が、多官能性シリコンハライド化合物と反応した後、それらは、アルコールあるいは酸あ

るいはアルコールと水との水溶液あるいは混合物あるいは類似の試薬のごとき活性水素を含む物質で処理することによつて回収される。

最終生成物の性質は、出発物質の分子量と多官能性シリコンハライド処理剤の量および処理時間を要することによつて可変的に変化する。この方法で製造された高い収率を含む生成物は、その他の種の重合体と配合され、改良された性質を有する組成物を造ることができ、たとえば、本発明の反応性分枝重合体は、本質的に直鎖形のシス-ポリブタジエンと配合し、そのシス-ポリブタジエンの低温脆性を減少することができる。低温脆性における改良は、非常に少量の処理剤によつて得られる、100部の重合体当りの部で表わされる用いられた量は、通常小さい。この方法で表わされた量は、初めに用いられる特定の処理剤に依存するが、一般に重合体100部当り1重量部より小さく、時々、0.5重量部あるいはそれ以下の多官能性シリコンハライド処理剤は、所望の結果を得るために十分である。液体から非常に低いムーネイグムまでの

であつた。各場合の重合温度は、223度であり時間は4時間であつた。

両方の実験は、重合温度でメチルトリクロロシランでさらに処理された。最初の実験では処理剤の量は、1.3ミリ当量(0.43ミリモルあるいは0.065部)であり、一方第二の実験ではその量は2.2ミリ当量(0.73ミリモルあるいは0.11部)であつた。これらの単位は、100部の重合体基準とする。60時間後、ムーネイグム(2/2でM.L.-4)49.6を有する重合体が最初の実験から回収され、第二の実験では16時間後25ムーネイグムの重合体が回収された。これらの重合体は、それらのトルエン溶液の50/50混合物で配合されムーネイグム35の重合体を生成する。

次のデータでは、前記放射重合体では重合開始剤としてブチリチウムによつて製造されるが、多機能開始剤では処理されない直鎖状ポリブタジエンと比較される。また市販のオルガノリチウムによつて開始されたポリブタジエンも比較のために示される。

特開 昭54-15994 (10)

範囲の重合体は、任意の低温脆性はあるが、良い加工と加硫との性質を有するならば、非常に少量でゴムに置き換え得る。ブタジエンとステレンとで得られるときブロンク共重合体は、この方法で製造される時、通常高い粘性物の引っぱり強さを有する。この重合体の低温脆性は著しく減少するため、SBRゴムになされるように油を添加して、良い物理的性質を有するより低いコストのエラストマーを得ることができる。波長測定時ブタジエンは、得られる低温脆性と良い加工性とを示す。

本発明の利点をさらに説明するために、次の実施例が示される。ここで与えられた条件と割合とは説明のためだけである。

実施例1

二種の放射ポリブタジエン重合体は、1000部のシクロヘキサン中に100重量部のブタジエンと開始剤としてブチリチウムとを用いることによつて製造された。最初の実験では、開始剤水溶液では1.9ミリモルであり、第二の実験では2.8

三種類の重合体は、すべて実施例1の処置を用いて配合された。

配合処法	重量部
重合体	100
高粘度ポリブタジエン	50
酸化亜鉛	3
ステアリン酸	1
フレキサミン(1) (Flaxamine)	1
樹脂7310(2)	5
フィルリッチ5(3) (Phlrich)	5
イオウ	1.75
MOBS スペシャル(4) (MOBS Special)	1.1

- (1) 65%重合体ジアルキルアミン-ケトン反応生成物と35%N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンとを含む物理的混合物
- (2) 無色光に安定な不飽和淡色ロジン
- (3) 芳香族油
- (4) N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

	数値ポリ ブタジエン	数値ポリ ブタジエン	数値ポリ ブタジエン
屈折率のムーネイ(2/27での値-4)	38.0	37.5	35
伝導度、ガラス転移	2.33	6.20	7.66
配合物ムーネイ(2/27での値5-1-1/2)	32.7	32.2	40.5
250°Fで押し出し			
インチ/分	78.5	63	53
g/分	114	137	89
見張り(ギ-ス)	12	10	74

テトラヒドロフランは、でたために共重合を
起すために加え、重合の完了後、過渡剤を加え、
反応混合物を2時間以上の間130°Fに維持した。
1系列の実験では、重合を停止させ、多量に過
渡剤を用いず過剰のイソプロピルアルコールを加
えることにより重合体を回収した。過渡剤と重
合体とを用いる実験では、重合体は、前の実験例
に記述のごとくアルコールで凝縮することによつ
て過渡剤を回収された。開始剤水準、過渡剤およ
び重合体の性質は、次の表に示される。

特開 昭54-15994(特)

三種類の重合体は、すべて30°Fで30分間
硬化され、良好で実用的な弾力性と粘性を有
する事を見出した。前記のデータは、重合体
が過渡剤抵抗性および押し出し可能性におい
てその他の二種よりもはるかにすぐれている事を
示す。

表 1

1. ポリブタジエンとスチレンとの共重合体は、
次の過法を用いて製造された。

	重量部
ブタジエン	75
スチレン	25
シクロヘキサン	1000
テトラヒドロフラン	1.5
ニ-ブチルリチウム	可 変
硬化率、%	100
時 間	3
温 度、°F	122

実験 番号	開始期 水準 (mm)	処 理 型	薬剤量 (%) (1)	固 有 粘 度 (2)	ムーネイ (2/28 での値) (4)	低流速 (mg/分)
1	1.1	なし		2.23	110	2.2
2	1.2	なし		1.75	52	6.1
3	1.3	SiO ₂	0.8	2.16	94	0
4	1.4	なし		1.58	32	9.4
5	1.4	SiO ₂	0.9	2.22	98	0
6	1.5	なし		1.30	14	21.5
7	1.5	SiO ₂	1.0	1.97	70	0
8	1.6	なし		1.13	9	19.8
9	1.6	SiO ₂	1.1	1.77	56	0
10	1.8	なし		1.06	6	22.6
11	1.8	SiO ₂	1.3	1.83	54	0.5
12	1.9	SiO ₂	1.4	1.66	43	0.3
13	2.0	SiO ₂	1.5	1.66	39	0.3

(1) 単量体 / 00 湯当りのすり量

(2) すべての 単量体はゲルを含んでいなかった

前記のデータは、種々の粘度の重合体が、低流速を閾値とすることなしに開始期水準と処置剤との選択によって測定され得ることを示す。実験 1 は、処置剤を用いることなしに低流速の閾値が非常に高い粘度の重合体にさえも存在することを示す。他方において低ムーネイゴムは、より高い開始期水準と多量乾燥処置剤とを用いることによつて実質的により低い低流速を有するようになり得る（実験 1 ナー 20）。実験 2、4、6、および 10 は、処置剤を用いずにより低いムーネイの重合体を製造する試みは生成物の低流速の傾向を増加することを示す。

前記のデータは、標準ゴム試験法が加工性と物理的性質とを決定するために用いられた。ムーネイ粘度は、ASTM D-927-57T によつて決定された。固有粘度は、トルエン / 00 中の針金の籠の中に 0.1 g の重合体を置き、その重合体を約 5 分で 24 時間放置することによつて決定された。その籠をさらに取り除き溶液を蒸発した。次に、その量を 25 分でメタリヤ粘度

計を通し、その粘度計は、トルエンで換算した。固有粘度は、相対粘度の自然対数を取初めの試料の直進で割つて計算される。相対粘度は、重合体溶液の粘度とトルエンのそれとの比である。

他に何も記載しなければ、低流速は、重合体を 3.5 プサイの圧力と 1.22 下の粘度で 4 インチの穴を押し出すことによつて測定された。10 分間定常状態に到達させた後、押し出し速度が測定されその値が ml/分の単位で記録された。低流速を決定するガラス板法では、0.450 × 0.450 インチの 4 個のシリンダーがゴムの圧縮成膜機から切り取られ、平均 26-27 g の 2 個の 3 × 4 インチのガラス板の間に垂直に置いた。円筒はそのガラス板の中心に 1.5 × 2 インチの矩形の角に置きそのようにして作られたサンドイッチを 160 g の 3 × 4 インチの鉛板によつて押圧した。80 分後に 10 時間放置後、その押圧物は、取り除かれ、円筒と先端の膜との間の増加した接触面を測定した。記録された低流速は、ゴム円筒とガラス板との最終の接触面と最初の接触面との比である。

発明の要旨

(本発明は、シリコン化合物の製造方法に関するものである。)

シリコン化合物の製造方法において、シリコン化合物の存在下に共役ジエンあるいはビニルモノマーと芳香族化合物である少くとも1種の単量体を重合させ、得られたリチウム末端重合体と、シリコンテトラハライド化合物またはトリハロゲン化合物の、リチウム末端重合体のリチウムを基準として、0.1～約1.5当量とを反応させ、これによつて前記シリコン化合物と、多数の重合体分子との間の反応により枝分れ重合体を生成させることを特徴とする、枝分れ重合体の製造方法。

代理人 浅 村

成久

3 申請人
2 手続人